

10/507072

4, W 0927-02

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001 年 6 月 21 日 (21.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/44111 A1

- (51) 国際特許分類: C01G 23/04 (74) 代理人: 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/08847
- (22) 国際出願日: 2000 年 12 月 14 日 (14.12.2000) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平 11/358207
1999 年 12 月 17 日 (17.12.1999) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 石原産業株式会社 (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.) [JP/JP]; 〒550-0002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目3番15号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋英雄 (TAKAHASHI, Hideo) [JP/JP]. 山田英司 (YAMADA, Eiji) [JP/JP]. 赤松俊彦 (AKAMATSU, Toshihiko) [JP/JP]. 藤村 猛 (FUJIMURA, Takeshi) [JP/JP]; 〒510-0842 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市事業所内 Mic (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TITANIUM DIOXIDE PIGMENT AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 二酸化チタン顔料及びその製造方法

(57) Abstract: A titanium dioxide pigment, characterized in that it comprises titanium dioxide particles having a coating layer comprising a polyhydric alcohol and a hydrolysis product of an aminosilane compound, and exhibits a dispersibility such that provides a resin pressure increase of not more than 20 kg/cm². The titanium dioxide pigment is excellent in hydrophobicity, dispersibility, and the like, and thus is useful as a coloring agent for plastics that needs good resistance to lacing and good dispersibility.

(57) 要約:

本発明の二酸化チタン顔料は、二酸化チタン粒子の表面に多価アルコールとアミノシラン化合物の加水分解生成物を含む被覆層を有し、分散性が樹脂圧上昇で 20 kg/cm² 以下であり、疎水性、分散性等に優れたものである。このものは、耐レーシング性、分散性を必要とするプラスチック用着色剤として有用なものである。

WO 01/44111 A1

明 細 書

二酸化チタン顔料及びその製造方法

5 技術分野

本発明はプラスチック系、とりわけポリオレフィン系樹脂での分散性に優れ、隠ぺい性が高い二酸化チタン顔料及びその製造方法に関する。

背景技術

- 二酸化チタン顔料は親水性を有しているので有機系の樹脂への親和性が低く、
- 10 プラスチックに配合する場合、二酸化チタン顔料の分散不良に起因するレーシング（発泡）やピンホールなどの加工不良が発生する。このため、各種の有機系化合物で二酸化チタンの粒子表面を被覆してプラスチック樹脂への親和性を改良する方法が知られているが、十分ではなく、特にポリエチレンや、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系で薄膜フィルム加工する場合に、高度の隠ぺい性を得る
- 15 ことが困難であった。

発明の開示

- 本発明は、以上に述べた従来技術の問題点を克服し、親和性、分散性が優れ薄膜フィルム加工などのプラスチック成形時に加工不良が発生し難く、且つ隠ぺい性が高い二酸化チタン顔料およびその製造方法を提供するためになされたもので
- 20 ある。

- 本発明者らは、これらの問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、（１）アミノシラン化合物の加水分解生成物を二酸化チタンの粒子表面に被覆すれば、プラスチック樹脂、特にポリオレフィン系樹脂との親和性が高くなること、
- （２）さらに、多価アルコールを被覆することで分散性が一層改良されること、
- 25 を見だし本発明を完成した。

すなわち、本発明は、多価アルコールとアミノシラン化合物の加水分解生成物を含む被覆層を有する二酸化チタン粒子を含む二酸化チタン顔料であって、前記顔料の分散性が樹脂圧上昇で 20 kg/cm^2 以下であることを特徴とする二酸化チタン顔料及びその製造方法である。

発明を実施するための最良の形態

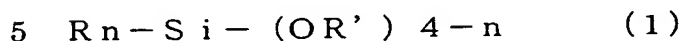
本発明の二酸化チタン顔料の基体となる二酸化チタンは、電子顕微鏡写真による平均粒子径が0.1～0.4 μm であって、その結晶形はアナターゼ型、ルチル型のいずれでも良く、両者の混合物であっても良い。また、硫酸チタン溶液を
5 加水分解するいわゆる硫酸法で得られるもの、ハロゲン化チタンを気相酸化するいわゆる塩素法で得られるもののいずれでも良い。

二酸化チタン顔料は、一般的に耐光性が低いため、これを配合したプラスチック樹脂が紫外線下で変色、褪色するか、または分解が促進される。したがって、本発明における二酸化チタン顔料は、その表面にアルミニウムの水和酸化物を含む被覆層を有するものが望ましい。また、このアルミニウムの水和酸化物の被覆
10 により、二酸化チタン顔料の製造工程において、脱水、乾燥、粉碎などの操作が容易となるので、この被覆は工業的にも望ましいものである。アルミニウムの水和酸化物の被覆量は、基体となる二酸化チタンに対し Al_2O_3 換算で0.01～0.5重量%であることが好ましい。この範囲より少ないと所望の耐光性が得
15 られず、多いと水和酸化物中に含まれる結合水のために、二酸化チタン顔料をプラスチック樹脂に配合して薄膜フィルム加工などを行うと、プラスチック成形時に水分に起因する加工不良が生じ易くなる。被覆層は二酸化チタンの全面を被覆している必要はなく、所望の耐光性を得られる範囲で一部未被覆の部分を含んでいてもよい。この他、当分野において公知の二酸化チタン顔料に適した被覆層、
20 例えばケイ素、スズ、ジルコニウム等の水和酸化物の層を本発明の目的を害さない範囲で設けてもよい。

本発明の二酸化チタン顔料は、その表面に、好ましくは上記したアルミニウムの水和酸化物を含む被覆層を介して、多価アルコールとアミノシラン化合物の加水分解生成物を含む被覆層を有している。アミノシラン化合物の加水分解生成物
25 と二酸化チタンが表面に有する水酸基とが化学的に反応、結合し、アミノ系炭化水素基で二酸化チタンの表面が被覆されるので、オレフィン系樹脂との親和性が高くなる。このため、本発明の二酸化チタン顔料をプラスチック樹脂、特にオレフィン系樹脂に配合して薄膜のフィルム等に成形する際に、高い隠ぺい性が得られる。アミノシラン化合物の加水分解生成物は一部が未反応として遊離すること

もあるが、本発明では多価アルコール系化合物により、このような未反応の遊離物による二酸化チタン粒子の結着、凝集を防止することができるので分散性にも優れている。

アミノシラン化合物としては、下記一般式 (1)、



〔式中Rは、アミノアルキル基、ジアミノアルキル基およびトリアミノアルキル基からなる群から選択される炭素数1～10のアミノ系炭化水素基であり、R'はメチル基又はエチル基であり、nは1～3の整数である。但し、nが2または3のときは、Rは同種のアミノ系炭化水素基であっても良いし、異種のアミノ系炭化水素基であっても良く、また少なくとも1つのRがアミノ系炭化水素基である限り、その他のRはアルキル基、好ましくは炭素数1～10のアルキル基、ビニル基またはメタクリル基であっても良い。〕で表されるものが望ましい。Rの炭素基の炭素数が11以上になると加水分解させることが困難になるだけでなく、これを被覆された二酸化チタン顔料の耐熱性が悪くなり、被覆後の乾燥、粉碎工程での加熱により二酸化チタン粉体が黄味を帯び、ひいてはプラスチックに成形加工したものの黄味を帯びる。

上記アミノシラン化合物の具体例としては、例えばN-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランなどを挙げることができる。

本発明における加水分解生成物とは、上式に示すアミノシラン化合物のアルコキシ基が加水分解されてシラノールになったものや、シラノール同士が重縮合し、シロキサン結合を有するオリゴマーやポリマーになったものをいい、本発明の目的を害さない範囲で未反応のアミノシラン化合物を一部含んでいてもよい。

本発明におけるアミノシラン化合物の加水分解生成物の被覆量は、基体となる二酸化チタンに対してアミノシラン化合物に換算して0.01～3.0重量%であり、好ましくは0.02～1.0重量%である。これより少ないと所望の効果

が得られず、一方これより多いとアミノシラン化合物の添加量に見合った効果が認められないばかりか、経済的にも不利である。

本発明において多価アルコールとは、分子内に水酸基を2～4個含有する炭素原子数10個以下の炭化水素化合物をいい、例えばトリメチロールエタン、トリ
5 メチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどのポリオールその他、それらのアルキレンオキサイド付加反応物、又は一官能性アルコールとのエーテル化物などを含む。好ましくはポリオール、さらに好ましくはトリメチロールエタン、トリメチロールプロパンまたはペンタエリスリトールである。多価アルコールの被覆量は基体である二酸化チタンに対し0.05～1.0%が好ましく、被覆量がこ
10 の範囲にあると経済的に所望の分散性が得られる。

また、本発明における樹脂圧上昇とは下記の方法で測定したものである。

(分散性評価方法)

二酸化チタン顔料500gと冷凍粉碎したポリエチレン樹脂〔住友化学工業(株)製スミカセンL-705〕500gおよびステアリン酸亜鉛20gをジュ
15 ースミキサーで5分間混合する。このものを東洋精機製ラボプラスミル二軸押出機を用いて樹脂温度を280℃に設定し、排出側に1450メッシュのスクリーンを設定し、1時間かけて熔融押し出しする。押し出し開始時と1時間押し出し後の樹脂圧を測定し、その差を樹脂圧上昇とする。

本発明の二酸化チタン顔料は、上記方法を用いて測定した樹脂上昇が20kg
20 /cm²以下である。

次に、本発明は二酸化チタン顔料の製造方法であって、二酸化チタンを流体エネルギー粉碎機を用いて粉碎し、該粉碎中に、多価アルコールと予め加水分解させたアミノシラン化合物を添加することを特徴とする。本発明においては、多価アルコールと予め加水分解させたアミノシラン化合物を被覆処理する前に、アル
25 ミニウムの水和酸化物を被覆することが望ましい。

本発明においてアルミニウムの水和酸化物の被覆は、(1)二酸化チタンを分散させた水性スラリーにアルミニウム化合物の水溶液を添加し、酸性化合物、または塩基性化合物の水溶液を用いてpHを4～9に調整する、(2)二酸化チタンの水性スラリーに酸性化合物または塩基性化合物の水溶液を添加して前記範囲

のpHを維持しながら、アルミニウム化合物の水溶液を該スラリー中に添加する、などいずれの方法で行っても良い。

水性スラリー中の二酸化チタンの固形分濃度は50～800g／リットルであり、好ましくは100～500g／リットルである。この範囲より濃度が高いと
5 水性スラリーの粘度が高くなり過ぎて二酸化チタン粒子表面への被覆物の均一な被覆が困難になる。また、これより低いと工業上の操作性が低下する。

アルミニウム化合物としてはアルミン酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム等が挙げられる。また、pHの調整には硫酸、塩酸等の無機酸、または酢酸、ギ酸等の有機酸等の酸性化合物や、水酸化ナトリ
10 ウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基性化合物を用いることができる。

アルミニウムの水和酸化物を被覆した後、濾別、乾燥し、流体エネルギー粉砕機で乾式粉砕しながら、多価アルコールと予め加水分解させたアミノシラン化合物の加水分解生成物を粉砕機中に添加し、これらの有機化合物からなる被覆層を被覆する。アミノシラン化合物は水と混合して、その濃度が5～95重量%、好
15 ましくは30～70重量%の混合物とし、これを十分に攪拌してアミノシラン化合物の加水分解生成物を予め調製しておく。多価アルコールとアミノシラン化合物の加水分解生成物はいずれを先に添加しても良く、或いは同時に添加しても良く、添加方法について制限はない。

流体エネルギー粉砕機としてはジェットミルのような旋回式のものをを用いると
20 粉砕効率が良く、混合性も優れているので好ましい。また、粉砕機を加熱して粉砕機内部の温度を120～300℃にするか、あるいは空気や水蒸気などの粉砕媒となる気体を加熱して上記範囲にすると、アミノシラン化合物の加水分解生成物と二酸化チタン粒子表面の水酸基との反応が一層進み、またアミノシラン化合物と未反応の水を同時に蒸発、除去でき、さらには多価アルコールも気化して二
25 酸化チタンにより均一に被覆できるので望ましい。

乾式処理であっても、高速攪拌機で攪拌、混合する方法では均一な被覆が行えず、分散性、隠ぺい性などの諸特性が劣るばかりでなく、工程が連続的でないので工業的にも不利である。また、遠心ローラー粉砕機などの衝撃式粉砕機を用いても均一な被覆が困難である。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例は単に例示のために記するものであり、本発明の範囲がこれによって制限されるものではない。

5 実施例 1

(アルミニウムの水和酸化物の被覆)

平均粒子径が $0.16 \mu\text{m}$ のアナターゼ型二酸化チタンを水と混合して、二酸化チタンの重量として 300 g / リットルの水性スラリーを調製した。このスラリーを 60°C に保持したまま、攪拌しながらアルミン酸ナトリウムを Al_2O_3 として二酸化チタンの重量に対して 0.30% 添加し、次いで硫酸で pH を 5.0 に中和しアルミニウムの水和酸化物を被覆した後、濾別、洗浄し、 120°C で 10 時間乾燥した。

(多価アルコール、及びアミノシラン化合物の加水分解生成物の被覆)

アミノプロピルトリエトキシシランを純水で 2 倍希釈し 10 分間攪拌して加水分解させ、加水分解生成物の水溶液を調製した。上記の二酸化チタンを、 250°C に加熱した水蒸気（粉碎媒）を用いて流体エネルギー粉碎機にて粉碎し、その際、それぞれ二酸化チタンの重量に対して 0.30% のトリメチロールエタンと、アミノプロピルトリエトキシシランとして 1.0% に相当する加水分解生成物の水溶液を粉碎機中に添加し、これらを被覆させて二酸化チタン顔料を得た。

20 実施例 2

二酸化チタンの重量に対しアミノプロピルトリエトキシシランとして 2.0% に相当する加水分解生成物を被覆させたことの他は実施例 1 と同様にして二酸化チタン顔料を得た。

実施例 3

25 トリメチロールエタンを二酸化チタンの重量に対し 0.50% 被覆させたことの他は実施例 1 と同様にして二酸化チタン顔料を得た。

実施例 4

アミノプロピルトリエトキシシランの代わりに $N-\beta$ （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリエトキシシランを用いたことの他は実施例 1 と同様にして二酸化

化チタン顔料を得た。

実施例 5

二酸化チタンの重量に対しN-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリエトキシシランとして2.0%に相当する加水分解生成物を被覆させたことの他は

- 5 実施例 4 と同様にして二酸化チタン顔料を得た。

実施例 6

二酸化チタンの重量に対しアミノプロピルトリエトキシシランとして0.02%に相当する加水分解生成物を被覆させたことの他は実施例 1 と同様にして二酸化チタン顔料を得た。

10 比較例 1

トリメチロールエタンを被覆しないことの他は実施例 1 と同様にして二酸化チタン顔料を得た。

比較例 2

- 15 アミノプロピルトリエトキシシランを被覆しないことの他は実施例 1 と同様にして二酸化チタン顔料を得た。

比較例 3

アミノプロピルトリエトキシシランを加水分解させずに被覆することの他は実施例 1 と同様にして二酸化チタン顔料を得た。

比較例 4

- 20 実施例 1 のアルミニウムの水和酸化物を被覆した二酸化チタンを流体エネルギー粉砕機にて粉砕した。次いでこの二酸化チタンと、二酸化チタンに対してトリメチロールエタンとして0.3%に相当するエタノール水溶液と、アミノプロピルトリエトキシシランとして1.0%に相当する加水分解生成物の水溶液とを高速攪拌機にて10分間攪拌し、それぞれの有機化合物が実施例 1 と同量になるように被覆した後、120℃で10時間乾燥して二酸化チタン顔料を得た。

25 以上、実施例 1～6、比較例 1～4 で得られた試料の測定結果を表 1 に示す。これらの測定結果は下記の要領で測定したものである。

(1) 分散性

前記した方法に従い、樹脂圧上昇を測定し、分散性の評価とした。

(2) 隠ぺい性

上記の分散性試験時に、ラボプラストミルの排出側にTダイを装着し、ラボプラストミルより押し出された組成物を厚さ50 μ mのフィルムに成形し、測色機〔島津製作所(株)製分光光度計UV-2200A〕を用いてフィルムの可視光透過率を測定して隠ぺい性の優劣を判定した。判定基準は以下の通りである。

- 判定6：隠ぺい性が非常に優れている(透過率が低い)
 判定5：隠ぺい性が優れている
 判定4：隠ぺい性が良好である
 判定3：隠ぺい性がやや劣る
 10 判定2：隠ぺい性が劣る
 判定1：隠ぺい性が非常に劣る(透過率が高い)

表 1

	分散性(樹脂圧上昇) [ΔP (kg/cm ²)]	隠ぺい性
実施例1	10	5
実施例2	10	6
実施例3	5	5
実施例4	10	5
実施例5	10	6
実施例6	10	4
比較例1	100	3
比較例2	20	1
比較例3	20	1
比較例4	100	3

産業上の利用可能性

- 本発明の二酸化チタン顔料は、多価アルコールとアミノシラン化合物の加水分解生成物を含む被覆層を、好ましくはアルミニウムの水和酸化物を含む被覆層を介して、粒子表面に有し、分散性が樹脂圧上昇で20kg/cm²以下である。このため、隠ぺい性、分散性に優れたものであり、プラスチック用、とりわけポリオレフィン樹脂系のフィルムなどの薄膜成形用着色剤として高い利点を有するものである。

請 求 の 範 囲

1. 多価アルコールとアミノシラン化合物の加水分解生成物を含む被覆層を有する二酸化チタン粒子を含む二酸化チタン顔料であって、前記顔料の分散性が樹脂
- 5 脂圧上昇で 20 kg/cm^2 以下であること特徴とする二酸化チタン顔料。
2. アミノシラン化合物が、一般式 (1)
- $$\text{R}_n - \text{Si} - (\text{OR}')_{4-n} \quad (1)$$
- [式中Rは、アミノアルキル基、ジアミノアルキル基およびトリアミノアルキル基から成る群から選択される炭素数1～10のアミノ系炭化水素基であり、R'
- 10 はメチル基又はエチル基であり、nは1～3の整数である。但し、nが2または3のときは、Rは同種のアミノ系炭化水素基であっても良いし、異種のアミノ系炭化水素基であっても良く、また少なくとも1つのRがアミノ系炭化水素基である限り、その他のRはアルキル基、ビニル基またはメタクリル基であっても良い。] で表されるものである請求項1記載の二酸化チタン顔料。
- 15 3. 多価アルコールがトリメチロールエタン、トリメチロールプロパンまたはペンタエリスリトールであることを特徴とする請求項1記載の二酸化チタン顔料。
4. さらにアルミニウムの水和酸化物を含む被覆層を有し、その被覆量が、二酸化チタンに対し Al_2O_3 換算で0.01～0.5重量%であることを特徴とする請求項1記載の二酸化チタン顔料。
- 20 5. アミノシラン化合物の加水分解生成物の被覆量が、二酸化チタンに対しアミノシラン化合物として0.01～3.0重量%であることを特徴とする請求項1記載の二酸化チタン顔料。
6. 多価アルコールの被覆量が、二酸化チタンに対し0.05～1.0重量%であることを特徴とする請求項1記載の二酸化チタン顔料。
- 25 7. 二酸化チタンを流体エネルギー粉砕機を用いて粉砕し、該粉砕中に多価アルコールと予め加水分解させたアミノシラン化合物を添加することを特徴とする請求項1記載の二酸化チタン顔料の製造方法。
8. 流体エネルギー粉砕機の内部温度が120～300℃であることを特徴とする請求項7記載の製造方法。

9. 流体エネルギー粉碎機の粉碎媒となる気体の温度が120～300℃であることを特徴とする請求項7記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C01G23/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C01G23/04, C09C1/36, C09C3/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-324817, A (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.), 08 December, 1998 (08.12.98), Claims; Par. Nos. [0011] to [0012], [0022]; example (Family: none)	1-9
A	JP, 10-130527, A (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.), 19 May, 1998 (19.05.98), Claims; Par. No. [0018]; example (Family: none)	1-9
A	JP, 58-185405, A (Nippon Airojiru K.K.), 29 October, 1983 (29.10.83), Claims; page 2, upper right column, lines 2 to 13; page 3, lower right column, line 18 to page 4, line 13; example (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
02 March, 2001 (02.03.01)Date of mailing of the international search report
13 March, 2001 (13.03.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ¹ C01G23/04		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ¹ C01G23/04, C09C1/36, C09C3/12		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-324817, A(石原産業株式会社) 8. 12月. 1998(08. 12. 98) 特許請求の範囲, 【0011】 - 【0012】, 【0022】, 実施例(ファミリーなし)	1-9
A	JP, 10-130527, A(石原産業株式会社) 19. 5月. 1998(19. 05. 98) 特許請求の範囲, 【0018】, 実施例(ファミリーなし)	1-9
A	JP, 58-185405, A(日本エアロジル株式会社) 29. 10月. 1983(29. 10. 83) 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第2-13行, 第3頁右下欄第18行-第4頁第13行, 実施例(ファミリーなし)	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 02. 03. 01	国際調査報告の発送日 13.03.01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大工原 大二 印	4G 9343
電話番号 03-3581-1101 内線 3416		